

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

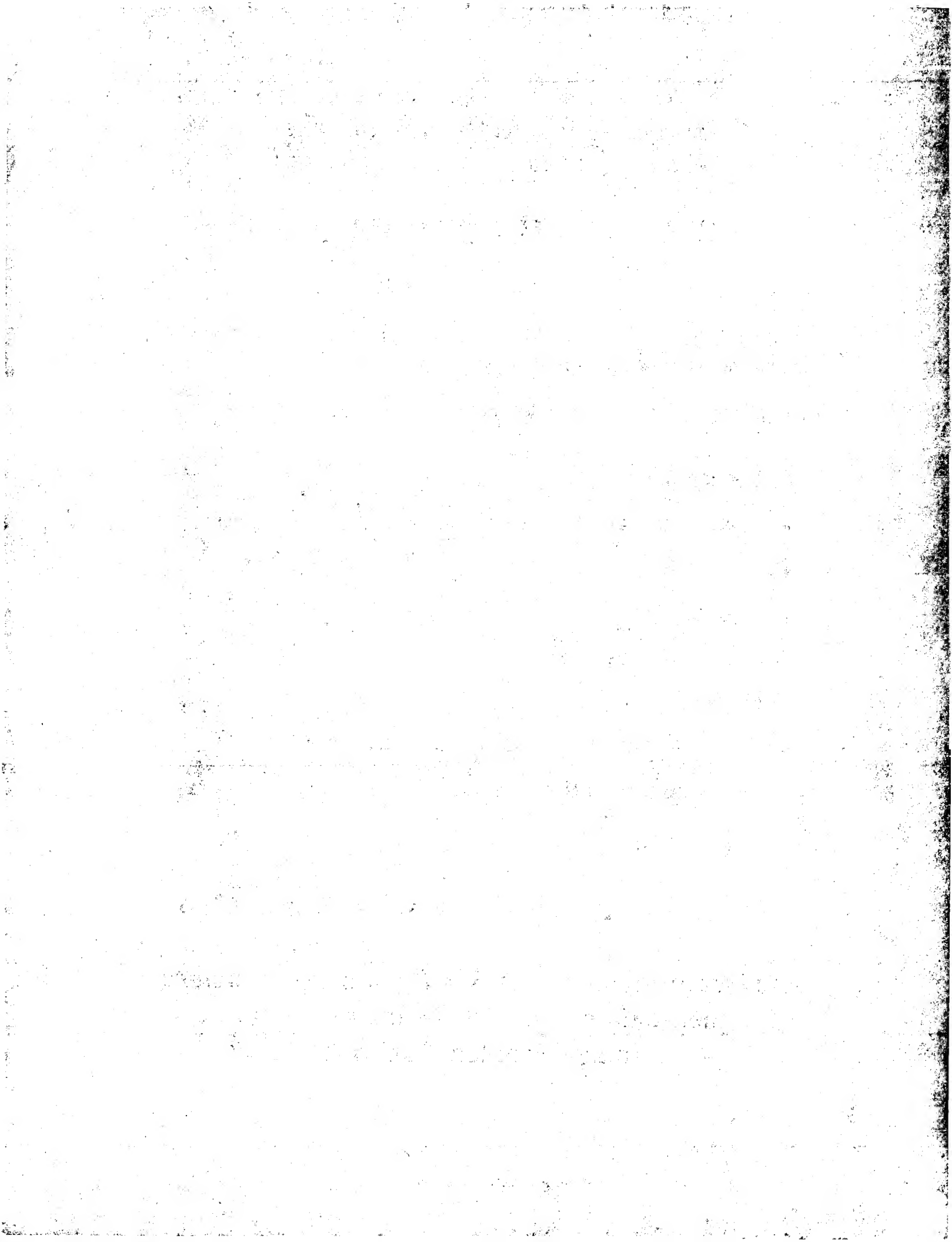
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**





①⑨ BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 195 47 499 A 1**

⑤① Int. Cl.⁶:
C 09 K 5/00
C 09 K 15/02
C 09 K 15/06
C 09 K 15/30
C 23 F 11/10

②① Aktenzeichen: 195 47 499.6
②② Anmeldetag: 19. 12. 95
④③ Offenlegungstag: 15. 5. 97

DE 195 47 499 A 1

③⑩ Unionspriorität: ③② ③③ ③①
10.11.95 KR 95-40580

⑦① Anmelder:
Hyundai Motor Co., Seoul/Soul, KR

⑦④ Vertreter:
TER MEER STEINMEISTER & Partner GbR
Patentanwälte, 81679 München

⑦② Erfinder:
Park, Ju Chun, Ulsan, Kyungsangnam, KR; Cho,
Chang Yul, Busan, KR

⑤⑥ Entgegenhaltungen:
EP 05 57 761 A1
EP 05 52 988 A1

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Langzeit-Motorkühlmittelzusammensetzung

⑤⑦ Die Erfindung betrifft eine Langzeit-Motorkühlmittelzusammensetzung, insbesondere eine Langzeit-Motorkühlmittelzusammensetzung, die, nachdem sie einmal zugesetzt worden ist, über 5 Jahre nicht ausgetauscht werden muß, durch Erhöhung der Gehalte an Metallkorrosionsinhibitoren auf Carboxylbasis und von Kupferkorrosionsinhibitoren sowie durch Verringerung der Gehalte an anorganischen Additiven, als Additive einer Motorkühlmittelzusammensetzung.

DE 195 47 499 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine Langzeit-Motorkühlmittelzusammensetzung, insbesondere eine Langzeit-Motorkühlmittelzusammensetzung, welche über 5 Jahre nicht ausgetauscht werden muß, indem sie nur einmal zugegeben wird und indem die Gehalte eines Metallkorrosionsinhibitors auf Carboxylbasis und eines Kupferkorrosionsinhibitors erhöht und die Gehalte an anorganischen Additiven, als Additive der Zusammensetzung eines Motorkühlmittels verringert werden.

Ein Motorkühlmittel wird verwendet, um Ribildungen im Zylinderblock oder -kopf sowie das Springen des Kühlerblocks zu verhindern, welche sonst durch Gefrieren des Kühlwassers verursacht würden. Ferner wird es in zwei Gruppen unterteilt, wobei deren Hauptkomponenten Alkohol und Glykol sind.

Ferner sind neben den Hauptbestandteilen ein Korrosionsinhibitor, Oxidationsinhibitor und ein Entschäumer zugesetzt, um ein Antikorrosionsverhalten der Metalle zu ermöglichen, aus welchen Verbrennungsmotoren, bei denen Motorkühlmittel angewandt werden, zusammengesetzt sind, wie beispielsweise Aluminium, Gußeisen, Stahl und Messing. Das Antiefrerverhalten eines Motorkühlmittels hängt von Ethylenglykol ab, welches der Hauptbestandteil eines Motorkühlmittels ist, so daß hinsichtlich dessen Herstellungsverfahren keine Schwierigkeiten vorliegen. Die Antikorrosionsfähigkeit hängt jedoch von verschiedenen Arten von Additiven ab, welche als Metallkorrosionsinhibitoren verwendet werden, oder von der eingesetzten Menge und deren Erschöpfungsgeschwindigkeit.

Additive, welche als Metallkorrosionsinhibitoren und Antialterungsmittel eingesetzt worden sind, sind anorganische Additive, wie Borat, Nitrat, Nitrit, Wolframat, Molybdat, Phosphat, Silikat, Carbonat und organische Additive, wie Benzoat, Sebacinsäuresalze, Citrat und Phthalat.

Ebenso wurden Amine eingesetzt welche jedoch hinsichtlich deren Krebs erzeugungspotential reglementiert sind. Weiterhin werden Benzotriazol, Mercaptobenzotriazol oder Tolytriazol als Kupferkorrosionsinhibitoren eingesetzt.

Somit haben Additive auf Aminbasis einen guten Antikorrosionseffekt für Metalle auf Eisenbasis, jedoch ist die Korrosion von Teilen auf Kupferbasis stark und die Alterung sehr schnell, wobei die auftretende Kupferkorrosion zu einer Korrosion des Aluminiums durch Kupferionen führt.

Da Silikat eine schlechte Stabilität aufweist, geht im Falle des Auftretens eines Gels oder von Ausfällungen der Antikorrosionseffekt für Aluminium verloren, wobei im Falle der Extraktion Leckwasser auftritt unter Schädigung der mechanischen Abdichtung der Wasserpumpe. Borat ist ein gutes Antikorrosionsmittel für Metalle auf Eisenbasis, jedoch zeigt es einen schlechten Antikorrosionseffekt für Aluminium unter Wärmeabstrahlungsbedingungen.

Um daher ein Langzeit-Motorkühlmittel herzustellen, müssen Additive ausgewählt werden, deren Konzentration im Kühlmittel, das im Kühlwasser verwendet wird, auf deren anfänglichem Zustand trotz kontinuierlicher Anwendung beibehalten werden kann, wobei deren Gehalte erhöht werden.

Bislang eingesetzte Motorkühlmittel umfassen jedoch die oben genannten Additive, so daß daher deren Erschöpfungsgeschwindigkeit hoch und das Antikorrosionsvermögen schwach ist. Daher muß ein solches Kühlmittel jedes Jahr oder alle zwei Jahre ausgetauscht werden, was umständlich ist und zu einer Umweltverschmutzung führt aufgrund des Abfalls an beim Austauschen anfallendem Motorkühlmittel.

Zum Stand der Technik betreffend Motorkühlmittel kann auf folgende Schriften verwiesen werden: US-Patente Nr. 5 310 493, Nr. 5 240 631, Nr. 5 073 283, Nr. 486 984, Nr. 4 744 913, Nr. 4 717 495 und Nr. 4 684 475, sowie die ungeprüften japanischen Patentveröffentlichungen Nr. 4-117 481, 2-182 782, 3-171 801, 3-21 689, 1-311 186 sowie 63-113 094 und 60-243 186.

Der Austauschzyklus der Motorkühlmittelzusammensetzungen gemäß dem oben genannten Stand der Technik ist jedoch so kurz wie ein Jahr oder zwei Jahre, da die Selektivität und die Ausgewogenheit bzw. das Gleichgewicht der Additive inkongruent ist. Die Erfinder der vorliegenden Anmeldung versuchten daher, diese Nachteile des Standes der Technik mittels Additiven zu überwinden und haben daher vorgeschlagen, den Gehalt an Metallkorrosionsinhibitor auf Carboxylbasis, dessen Erschöpfungsgeschwindigkeit gering ist, zu erhöhen, den Gehalt an Additiven auf Triazolbasis, welche als Kupferkorrosionsinhibitoren verwendet werden, zu erhöhen, da deren Erschöpfungsgeschwindigkeit hoch ist, und den Gehalt an anorganischen Additiven als Metallantikorrosionsmittel für Aluminium zu verringern, um die Bildung von Ausfällungen durch hartes Wasser zu reduzieren.

Ziel der vorliegenden Erfindung ist es, eine Langzeit-Motorkühlmittelzusammensetzung vorzusehen, welche über einen langen Zeitraum von beispielsweise 5 Jahren nicht ausgetauscht werden braucht, indem nur einmal durch eine Verringerung der Erschöpfungsgeschwindigkeit Additive für das Motorkühlmittel zugesetzt werden.

Gegenstand der Erfindung ist daher eine Langzeit-Motorkühlmittelzusammensetzung, umfassend Ethylenglykol, entionisiertes Wasser, einen Farbstoff, Entschäumer sowie weitere Additive, die dadurch gekennzeichnet ist, daß diese Additive 2—5 Gew.-% Natriumbenzoat, 0,5—3,0 Gew.-% Natriumsuccinat, 0,3—0,7 Gew.-% Natriumphosphat, 0,15—0,5 Gew.-% Benzotriazol, 0,15—0,4 Gew.-% Tolytriazol, 0,3—0,6 Gew.-% Natriumnitrat und 0,2—0,5 Gew.-% Natriummolybdat umfassen.

Die Erfindung wird nachfolgend näher beschrieben.

Die Erfindung betrifft eine Langzeit-Motorkühlmittelzusammensetzung, deren Hauptbestandteil Ethylenglykol ist, und welche während 5 Jahren nicht ausgetauscht werden muß, indem nur einmal durch Änderung der Zusammensetzung Metallkorrosionsinhibitoren zugesetzt werden. Allgemeine Additive, deren Lebensdauer kurz ist und welche als Metallkorrosionsinhibitoren schwach sind, werden bei der vorliegenden Erfindung nicht eingesetzt.

Daher werden 2—5 Gew.-% Natriumbenzoat, bei dem es sich um einen Metallkorrosionsinhibitor auf Carboxylbasis handelt, dessen Erschöpfungsgeschwindigkeit gering ist, zugesetzt. Wenn der Gehalt weniger als 2 Gew.-% beträgt, tritt eine Korrosion von Aluminium und Eisen auf. Wenn dessen Gehalt mehr als 5 Gew.-%

beträgt, nimmt der Antikorrosionseffekt nicht zu, jedoch sind die Herstellungskosten erhöht. Ferner werden 0,5—3,0 Gew.-% Natriumsuccinat zugesetzt, das als Antikorrosionsmittel für Aluminium und als alkalischer Puffer dient. Wenn der Gehalt an Natriumsuccinat außerhalb dieses Bereichs liegt, ist die Reservealkalinität gering oder der Antikorrosionseffekt herabgesetzt.

Weiterhin werden gemäß der Erfindung 0,3—0,8 Gew.-% Additive auf Triazolbasis zugegeben, im Gegensatz zum Stand der Technik, bei dem der Gehalt an Additiven auf Triazolbasis 0,1—0,3 Gew.-% beträgt.

Im einzelnen werden 0,15—0,5 Gew.-% Benzotriazol und 0,15—0,4 Gew.-% Tolytriazol bzw. Tolytriazol zugegeben. Die Gehalte an Kupferkorrosionsinhibitoren auf Triazolbasis sind erhöht, da deren Erschöpfungsgeschwindigkeit hoch ist. Ferner werden 0,3—0,7 Gew.-% Natriumphosphat zugegeben, bei dem es sich um ein anorganisches Additiv sowie um einen Korrosionsinhibitor für Aluminium handelt, im Gegensatz zum Stand der Technik, bei dem der Gehalt an Natriumphosphat 1,0—2,0 Gew.-% beträgt. Das heißt, der Gehalt an Natriumphosphat wird verringert, um die Präzipitatbildung durch hartes Wasser herabzusetzen. Schließlich werden 0,3—0,6 Gew.-% Natriumnitrat und 0,2—0,5 Gew.-% Natriummolybdat zugegeben, welche als Antikorrosionsmittel für Lötmetall und Aluminium agieren.

Wenn die Gehalte der oben genannten Additive außerhalb der angegebenen Bereiche liegen, ist der Antikorrosionseffekt herabgesetzt. Abgesehen von den obigen Komponenten können ein Farbstoff und ein Entschäumer zugesetzt werden. Bei dem Entschäumer kann es sich um eine Silikonemulsion oder um ein Tensid handeln.

Die erfindungsgemäße Zusammensetzung kann die Korrosion von Metallteilen verhindern, welche in Kühlvorrichtungen vorliegen, bei denen Motorkühlmittel eingesetzt werden, indem sie Additive mit guter Stabilität und geringer Erschöpfungsgeschwindigkeit umfaßt, und sie braucht nach einmaliger Zugabe über 5 Jahre aufgrund ihrer Langlebigkeit nicht ausgetauscht zu werden.

Nachfolgend wird die Erfindung unter Bezugnahme auf Beispiele nähererläutert.

Beispiele 1 bis 3

Gemäß den in der folgenden Tabelle 1 gezeigten Mischungsverhältnissen wurden organische Additive in Ethylenglykol und anorganische Additive in entionisiertem Wasser bei 50°C gelöst.

Nach vollständiger Auflösung wurden die Lösung organischer Additive und die Lösung anorganischer Additive vermischt und 30 Minuten gerührt, um Motorkühlmittelzusammensetzungen herzustellen.

Tabelle 1

Zusammensetzung	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3
Natriumbenzoat	2,5	5,0	3,8
Natriumsuccinat	2,8	0,8	1,2
Natriumphosphat	0,7	0,5	0,6
Benzotriazol	0,3	0,4	0,5
Tolytriazol	0,3	0,2	0,3
Natriumnitrat	0,6	0,5	0,5
Natriummolybdat	0,3	0,5	0,25
Entionisiertes Wasser	3,5	3,5	3,5
Entschäumer*	0,2	0,2	0,2
Ethylenglykol	88,8	88,4	89,15

* Silikonemulsionsentschäumer (LG Chem., Silicon DB-100A)

Prüfbeispiel

Um die Eignung der in den obigen Beispielen 1—3 hergestellten Motorkühlmittel zu überprüfen, wurde ein Metallkorrosionstest gemäß der KSM 2142 Motorkühlmittel-Testmethode durchgeführt unter Vergleich mit

einem Langzeit-Motorkühlmittel, das nach einem herkömmlichen Verfahren hergestellt wurde.

Hierbei wurde ein Spezialtest hinsichtlich metallischer Korrosion gemäß der Erfindung durch Änderung der Prüfzeit und der Temperatur wie folgt durchgeführt. Der übliche Test hinsichtlich metallischer Antikorrosion erfolgt mit einer Testlösungskonzentration von 30% über eine Prüfzeit von 336 Stunden. Dahingegen wurden
 5 beim Spezialtest gemäß der Erfindung eine 20%-ige Konzentration sowie 1000 Stunden Prüfzeit angewandt. Weiterhin sind die Bedingungen beim simulierten Betriebs-Korrosionstest eine Konzentration sowie eine Prüfzeit beim allgemeinen Test von 30% bzw. 1000 Stunden, wohingegen die entsprechenden Bedingungen beim Spezialtest gemäß der Erfindung 20% bzw. 2000 Stunden betrugen.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 2

PRÜFKRITERIEN		ANFORDERUNGEN	ERGEBNISSE			
			Beispiel		Vergleichsbeispiel	
			1	2	3	1 ⁽¹⁾ 2 ⁽²⁾
Gefrierpunkt (°C)	50 v/v-% Lösung 30 v/v-% Lösung	max. -34,0 max. -14,5	-35,5 -15,5	-36,5 -16,0	-36,0 -16,0	-36,5 -16,5
	pH	7,0~11,0	7,8	7,6	8,4	7,3 8,7
Reservealkalität	Rohlösung	Bericht	10,2	12,7	14,3	7,5 13,6
Test auf Metallkorrosion (20 v/v %) (88 ± 2 °C) (1000 ± 2h)	Änderung der Masse des Prüfkörpers (mg/cml)	Kupfer	-0,04	+0,02	-0,07	-0,29 -0,27
		Lötmetall	+0,02	-0,03	-0,06	-0,18 -0,43
		Messing	-0,02	+0,04	-0,06	-0,36 -0,12
		Stahl	-0,03	-0,01	-0,03	-0,17 -0,26
		Guß Eisen	-0,07	-0,06	+0,03	-0,62 -0,47
		Aluminiumguß	-0,06	-0,03	-0,05	-0,32 -0,26
	Aussehen	(3)	keine Korrosion			(4) (5)
	Blasenbildung bei Prüfung	(6)	keine Änderung			keine Änderung
	Eigenschaften der Lösung nach Prüfung	pH	7,4	7,1	7,9	6,3 7,2
		Änderung des pH	-0,4	-0,5	-0,5	-1,0 -1,5
		Änderung der Reservealkalität	12	10	15	27 36

Anmerkungen: (1) Crown A-103: Aminfreies, boraxfreies Motorkühlmittel
(2) Crown A-202: Borax-Amin enthaltendes Motorkühlmittel
(3) Soll keine Rostanfressung oder Oberflächenrauheit auftreten, welche mit dem bloßen Auge sichtbar sind
(4) Korrosion von Aluminium und Gußeisen
(5) Korrosion von Aluminium, Gußeisen und Stahl
(6) Soll kein Überlaufen durch Blasenbildung auftreten
(7) Korrosion von Aluminium, Gußeisen, Stahl und Lötmetall

Die Ergebnisse der Tabelle 2 zeigen, daß die im Handel erhältlichen Produkte eine Korrosion von Aluminium und Metall n auf Eisenbasis beim Metall-Korrosionstest unter geringer Konzentration und über einen langen

Zeitraum nicht verhindern können. Dahingegen kann die erfindungsgemäße Zusammensetzung die Korrosion von Metallen in Kühlvorrichtungen trotz geringem Konzentrationszustand verhindern, bei guter Oxidationshemmung und chemischer Stabilität.

Patentanspruch

5

Langzeit-Motorkühlmittelzusammensetzung, umfassend Ethylenglykol, entionisiertes Wasser, einen Farbstoff, Entschäumer sowie weitere Additive, dadurch gekennzeichnet, daß diese Additive 2—5 Gew.-% Natriumbenzoat, 0,5—3,0 Gew.-% Natriumsuccinat, 0,3—0,7 Gew.-% Natriumphosphat, 0,15—0,5 Gew.-% Benzotriazol, 0,15—0,4 Gew.-% Tolytriazol, 0,3—0,6 Gew.-% Natriumnitrat und 0,2—0,5 Gew.-% Natrium- 10 molybdat umfassen.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseit -